# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problems Mailbox.

Japanese Patent Laid-open No. 2002-105366

[Claim 1] A dark yellow ink composition used for a recording method in which at least two yellow ink compositions comprising a normal yellow ink composition and a dark yellow ink composition are used, characterized by that the absolute value of b\*/a\* for the L\*a\*b\* color system calculated from the spectral characteristic of the solution 1000 times diluted with water is 0.83 or larger, that the value of b\* is 0 or larger but smaller than the value of b\* for the normal yellow ink composition calculated from the spectral characteristic of the solution 1000 times diluted with water, and that the composition contains, as colorants, at least a first colorant selected from the group consisting of the compounds represented by the following formulae (I) and (II):

[Chemical Formula 1]

$$A-N=N \longrightarrow NH-CONH \longrightarrow N=N-A' \qquad (I)$$

[Chemical Formula 2]

$$A-N=N$$

$$N+C_2H_4OH$$

$$R_2'$$

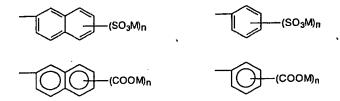
$$N=N-A'$$

$$N+C_2H_4OH$$

$$N+C_2H_4OH$$

[In the formulae,  $R_1$ ,  $R_1$ ',  $R_2$  and  $R_2$ ' each independently represent  $CH_3$  or  $OCH_3$ , and in which A and A' each independently represent a group having one of the following structures,

## [Chemical Formula 3]



M represents H, Li, Na, K, ammonium or an organic amine, and n is an integer of 1 or 2.], and at least a second colorant selected from the group consisting of magenta dyes, cyan dyes and black dyes.

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-105366 (P2002-105366A)

(43)公開日 平成14年4月10日(2002.4.10)

(51) Int.Cl.7	識別記号		FΙ			Ŧ	7]}*(参考)
C09D 1	1/00		C 0 9 D	11/00			2 C O 5 6
B41J 2	2/01		B41M	5/00		E	2H086
B41M	5/00		C 0 9 B	5/14			4 C O 3 4
	5/14		C 0 7 D	221/18			4 C O 5 O
# C O 7 D 221	1/18			251/70			4J039
		審查請求	精 永備未	求項の数19	Οī	(全 24 百)	昼放百に始く

(21)出願番号

特願2000-294940(P2000-294940)

(22)出願日

平成12年9月27日(2000.9.27)

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 北村和彦

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72)発明者 福 本 浩

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74)代理人 100064285

弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 ダークイエローインク組成物およびそれを含んでなるインクセット

## (57)【要約】

【課題】 色再現性および画像再現性に優れた記録画像を実現することができるインク組成物を提供すること。 【解決手段】 ノーマルイエローインク組成物およびダークイエローインク組成物の二種のイエローインク組成物を少なくとも用いる記録方法に使用される、ダークイエローインク組成物であって、水による1000倍希釈\* \*溶液の分光特性から算出されるL\*a\*b\*表色系のb\*/a\*の絶対値が0.83以上であり、さらに、そのb\*値が0以上であって、水による1000倍希釈溶液の分光特性から算出されるノーマルイエローインク組成物のb\*値よりも小さい値であり、かつ、着色剤として、下記式(I)および(II):

【化1】

【化2】

で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種の第一の着色剤と、マゼンタ染料、シアン染料、およびブラック染料からなる群より選択される少なくとも一種の第二の着色剤とを少なくとも含んでなることを特徴とする、ダークイエローインク組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ノーマルイエローインク組成物およびダークイエローインク組成物の二種のイエローインク組成物を少なくとも用いる記録方法に使用される、ダークイエローインク組成物であって、

水による1000倍希釈溶液の分光特性から算出される\*

\*L\*a\*b\*表色系のb\*/a\*の絶対値が0.83以上であり、さらに、そのb\*値が0以上であって、水による1000倍希釈溶液の分光特性から算出されるノーマルイエローインク組成物のb\*値よりも小さい値であり、かつ着色剤として、下記式(I)および(II):

【化1】

$$A-N=N \xrightarrow{R_1} R_1$$

$$N=N-A$$

$$10$$

$$(1)$$

【化2】

$$A-N=N \longrightarrow NH \longrightarrow NH \longrightarrow NHC_2H_4OH$$

[式中、

 $R_1$ 、 $R_1$ ′、 $R_2$ 、および $R_2$ ′は独立して $CH_3$ または $OCH_3$ を表し、

のいずれかの構造を有する基であり、

Mは、H、Li、Na、K、アンモニウムまたは有機アミン類を表しれは1または2の整数である。]で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種の第一の着色剤と、マゼンタ染料、シアン染料、およびブラック染料からなる群より選択される少なくとも一種の第30二の着色剤とを少なくとも含んでなることを特徴とする、ダークイエローインク組成物。

【請求項2】前記第一の着色剤が、C. I. ダイレクトイエロー50、55、86、132、173からなる群より選択される、請求項1に記載のダークイエローインク組成物。

【請求項3】前記第二の着色剤が、下記式(III): 【化4】

$$R^3$$
 $R^4$ 
 $R^4$ 
 $R^4$ 

[式中、

Mは、H、Li、Na、K、アンモニウムまたは有機アミン類を表し、

R³は、Clまたは次式で表される基を表し、

※AおよびA'は、独立して

【化3】

【化5】

(ここで、

Xは、少なくとも1つの $SO_3M$ で置換されたアニリノ基を表し、

Yは、OH、Cl、またはモルホリノ基を表す)、R<sup>4</sup>は、H、Cl、SO<sub>3</sub>M、または $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を表す。]で表される化合物、または、下記式(IV):

【化6】

[式中、

αは、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル基もしくはアルコキシ基、 またはOH、SO<sub>3</sub>H、COOMで置換されたフェニル 基もしくはナフチル基を表し、

βは、H、または次式を表し【化7】

50

40

(ここで、

R<sup>5</sup>は、H、OHまたはCOOHで置換されたC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル基を表し、

R<sup>6</sup>は、OH、OCH<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、SO<sub>3</sub>Mまたは COOMで置換されたC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル基またはフ\* \*エニル基を表し、

R<sup>7</sup>は、OH、COOHまたはNHR<sup>8</sup>を表し、

R<sup>®</sup>は、SO<sub>3</sub>MまたはCOOHで置換されたC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル基を表す)、

Mは、H、L i 、N a 、K、r ンモニウムまたは有機r ミン類を表す。] で表される化合物から選択されるマゼンタ染料と、下記式(V):

【化8】

$$(SO_3M)_{I}$$

$$(SO_2NH_2)_{m}$$

$$(V)$$

[式中、

 $R^9$ は、OH、COOM、または $R^{10}$ COOM(ここで $R^{10}$ は $C_4 \sim C_9$ のアルキル基を表す)を表し、I、m、およびnは、それぞれ $0 \sim 4$ であり、かつ(I+m+n)=4である。]で表される化合物から選択されるシアン染料と、

C. I. ダイレクトブラック195、C. I. フードブラック2、C. I. サルファーブラック1、またはC. I. リアクティブブラック31、35から選択されるブラック染料とからなる群より選択される、請求項1または2に記載のダークイエローインク組成物。

【請求項4】ノーマルイエローインク組成物のb\*値と、ダークイエローインク組成物のb\*値との差が20 30以上である、請求項1~3のいずれか一項に記載のダークイエローインク組成物。

【請求項5】ノーマルエローインク組成物の、水による 1000倍希釈溶液の分光特性から算出されるL\*a\*b\*表色系のb\*/a\*の絶対値が1.73以上であり、かつb\*値が50以上である、請求項1~4のいずれか一項に記載のダークイエローインク組成物。

【請求項6】ダークイエローインク組成物のb\*値が10~50の範囲内にあり、かつ、ノーマルイエローインク組成物のb\*値が60~90の範囲内にある、請求項401~5のいずれか一項に記載のダークイエローインク組成物。

【請求項7】分光分析において、波長350~500nmの範囲内に少なくとも一つの吸収極大を有する、請求項1~6のいずれか一項に記載のダークイエローインク組成物。

【請求項8】分光分析において、波長350~500n 字を行う記録 mの範囲内における吸収極大値が、波長500~780 ノーマルイコ n mの範囲内における吸収値よりも少なくとも大きいも ンク組成物ののである、請求項7に記載のダークイエローインク組成 50 用い、かつ

700.

【請求項9】分光分析において、波長350~500nmの範囲内における分光特性の積分値が、波長500~780nmの範囲内における分光特性の積分値の1.5~10倍である、請求項7または8に記載のダークイエローインク組成物。

【請求項10】着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるものである、請求項1~9のいずれか一項に記載のダークイエローインク組成物。

【請求項11】水溶性有機溶媒として多価アルコールの 低級アルキルエーテルを含んでなる、請求項10に記載 のダークイエローインク組成物。

【請求項12】界面活性剤をさらに含んでなる、請求項 10または11に記載のダークイエローインク組成物。

【請求項13】前記界面活性剤がアセチレングリコール 系界面活性剤である、請求項12に記載のダークイエロ ーインク組成物。

【請求項14】ノーマルイエローインク組成物とダークイエローインク組成物とを少なくとも含んでなるインクセットであって、

前記ダークイエローインク組成物が、請求項1~13の いずれか一項に記載のものである、インクセット。

【請求項15】マゼンタインク組成物と、シアンインク 組成物とをさらに含んでなる、請求項14に記載のイン クセット。

【請求項16】色濃度の異なる二種のマゼンタインク組成物と、色濃度の異なる二種のシアンインク組成物とをさらに含んでなる、請求項14に記載のインクセット。

【請求項17】インク組成物を記録媒体に付着させて印字を行う記録方法であって、

ノーマルイエローインク組成物およびダークイエローインク組成物の二種のイエローインク組成物を少なくとも 用い、かつ、

前記ダークイエローインク組成物として、請求項1~1 3のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、記録 方法。

【請求項18】インク組成物の液滴を吐出し該液滴を記 録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法 であって、

ノーマルイエローインク組成物およびダークイエローイ ンク組成物の二種のイエローインク組成物を少なくとも

前記ダークイエローインク組成物として、請求項1~1 10 3のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、イン クジェット記録方法。

【請求項19】請求項17または18に記載の記録方法 によって記録された、記録物。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

## 【発明の背景】 発明の分野

本発明は、色相の異なる二種のイエローインク組成物を 少なくとも用いる記録方法、それに使用されるイエロー インク組成物、およびそれを含んでなるインクセットに 20 関する。

## 【0002】背景技術

インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔 させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法 である。この方法は、比較的安価な装置で髙解像度かつ 髙品位な画像を、髙速で印刷可能であるという特徴を有 する。そして、この方法を利用したインクジェット記録 装置は、印字品質、低コスト、比較的静かな動作、グラ フィック形成能により、商業的に広く受け入れられてい

【0003】最近では、複数のカラーインク組成物を用 意し、インクジェット記録によってカラー画像を形成す ることが行われている。一般に、カラー画像の形成は、 イエローインク組成物(Y)、マゼンタインク組成物 (M)、およびシアンインク組成物 (C) の三色、さら に場合によってブラックインク組成物 (K) を加えた四 色によって行われている。

【0004】これらのインク組成物を用いた記録方法に おいては、色を表す指標である色相および明度を次のよ いる。色相、すなわち赤や青などの所謂「色」は、イン クヘッドから吐出するシアン、マゼンタ、イエローの各 色のドットの比率を変えることによって制御される。明 度、すなわち明るさは、形成するドットの密度を変える ことによって制御される。このように記録媒体上に形成 される各色ドットの形成密度を制御することにより、幅 広い自然色の画像を印刷することが可能となる。

【0005】また最近では、前記した四色のインク組成

物の他に、色濃度の低い (ライト) シアンインク組成物 および色濃度の低い (ライト) マゼンタインク組成物を 加えた六色、さらに色濃度の低い (ライト) イエローイ ンク組成物を加えた七色、によってカラー画像形成を行 うことが行われている。このようなカラー画像の形成に 用いられるインク組成物には、それ自体が良好な発色性 を有していることに加え、複数のインク組成物と組み合 わせたときに良好な中間色を発色することが求められ る。つまり、インク組成物およびそれを用いたインクセ ットには画像再現性と広範な色再現性とが望まれている

【0006】さらに、インクジェット記録プリンタによ って印刷された画像は、様々な利用の形態が考えられ、 特に写真仕様の印刷物などはディスプレイとして長時間 蛍光灯または屋外等の直射日光に暴露される場所に置か れることが考えられる。このため、インクジェット記録 物において耐水性および耐光性等の画像堅牢性は極めて 重要な要求性能となっている。

#### [0007]

30

【発明の概要】本発明者らは、今般、色相の異なる二種 のイエローインク組成物、すなわち、イエローインク組 成物の他に、L\*a\*b\*表色系により示される特定の 色相を有するダークイエローインク組成物を用いること により、良好な品質の画像が実現できる、とりわけ形成 される記録画像中に粒状感のある状態が生ずることを防 止でき、かつ画像の色再現範囲を顕著に広げることがで きるとの知見を得た。また、ダークイエローインク組成 物に使用される着色剤として特定の染料を使用すること によって、耐光性および耐ガス性等の画像堅牢性に優れ た印刷物を得ることができるとの知見も得た。本発明は これら知見に基づくものである。

【0008】したがって、本発明は、良好な品質の画 像、とりわけ広範囲な色再現性および画像再現性に優れ たカラー画像を実現できる、ダークイエローインク組成 物およびそれを用いたインクセットの提供をその目的と している。

【0009】そして、本発明によるダークイエローイン ク組成物は、ノーマルイエローインク組成物およびダー クイエローインク組成物の二種のイエローインク組成物 うに制御して、幅広い自然色を含む画像の印刷を行って 40 を少なくとも用いる記録方法に使用される、ダークイエ ローインク組成物であって、水による1000倍希釈浴 液の分光特性から算出されるL\*a\*b\*表色系のb\* /a \*の絶対値が 0.83以上であり、さらに、その b \*値が0以上であって、水による1000倍希釈溶液の 分光特性から算出されるノーマルイエローインク組成物 のb\*値よりも小さい値であり、かつ、着色剤として、 下記式(I)および(II):

### 【化1】

【化2】

[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>、およびR<sub>2</sub>'は独立して 10\*て CH3またはOCH3を表し、AおよびA'は、独立し\* [化3]

のいずれかの構造を有する基であり、Mは、H、Li、 Na、K、アンモニウムまたは有機アミン類を表しnは 1または2の整数である。]で表される化合物からなる 20 群より選択される少なくとも一種の第一の着色剤と、マ ゼンタ染料、シアン染料、およびブラック染料からなる 群より選択される少なくとも一種の第二の着色剤とを少 なくとも含んでなることを特徴とするものである。

【0010】また、本発明の別の態様によれば、ノーマ ルイエローインク組成物とダークイエローインク組成物 とを少なくとも含んでなるインクセットであって、この ダークイエローインク組成物が前記した本発明によるダ ークイエローインク組成物を使用するインクセットが提 供される。

#### [0011]

【発明の具体的説明】 ダークイエローインク組成物 本発明によるダークイエローインク組成物は、インク組 成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用 いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、 ペン等による筆記具による記録方式、その他各種の印字 方式が挙げられる。本発明によるインク組成物は、イン クジェット記録方法に好ましく用いられる。

【0012】本発明によるダークイエローインク組成物 は、ダークイエローインク組成物とノーマルイエローイ 40 ンク組成物との二種のイエローインク組成物を少なくと も用いる記録方法に使用されるものである。そして、本 発明においては、水による1000倍希釈溶液の分光特 性から算出されるそのL\*a\*b\*表色系のb\*/a\* の絶対値(|b\*/a\*|)で示される値が0.83以 上、好ましくは1. 19以上、であり、かつb\*値がO 以上、好ましくは10~50、であることが少なくとも 必要である。また、本発明においては、水による100 0倍希釈溶液の分光特性から算出されるダークイエロー インク組成物の b \* 値は、水による1000倍希积溶液 50 C、LMさらにはLYの利用によって改善することは通

の分光特性から算出されるノーマルイエローインク組成 物のb\*値よりも小さい値である。さらに、本発明にお いては、ダークイエローインク組成物は、着色剤とし て、第一の着色剤と第二の着色剤とを少なくとも含んで なるものである。

【0013】ここで、「ノーマルイエローインク組成 物」とは、後述するダークイエローインク組成物との対 比において使用される用語であって、ダークイエローイ ンク組成物と共に使用できるものである限り、慣用のイ エローインク組成物のいずれのものであってもよい。

【0014】本発明の好ましい態様によれば、ダークイ エローインク組成物は、着色剤と、水溶性有機溶媒と、 30 水とを少なくとも含んでなるものである。

【0015】一般的に、明るい領域の(ハイライト領 域)の画像を、シアン(C)、マゼンタ(M)、イエロ ー(Y)、およびブラック(K)の四色インクのみを用 いて印刷すると、C、M、Kのドットを疎らに形成させ る必要が生ずる。このため、これらのドットが目立ち画 質が低下することがある。また、ドットを疎らに形成さ せることは、細部の画像情報を再現する点で不利であ る。

【0016】そこで、前記の四色のインク組成物の他 に、ライトシアンインク(LC)およびライトマゼンタ インク(LM)を加えた六色、さらにライトイエローイ ンク(LY)を加えた七色、によってカラー画像形成を 行い、記録画像の画質向上を図ることが行われている。 これらのライト系のインクを使用することにより、ハイ ライト領域の画像を再現する際に、四色のみの場合より も高い密度でドットを形成させることができ、また細部 の画像情報を再現することも可能となる。

【0017】ところが、ハイライト領域とは異なり、明 度の低い領域(シャドー領域)を含む画像の画質をL

常難しい。それは、シャドー領域の画像については、ハ イライト領域の場合にようにインクドットを疎らに形成 させる必要がほとんどないため、ハイライト領域の場合 に採用された上記のような手段では画質の改善が図れな いからである。さらに、上記のようにハイライト領域に ついて画質の改善が図られると、それに伴って、シャド 一領域における画像についても一層の画質の向上が望ま れることとなる。

【0018】インク記録方法において中間色を再現する クを複数種組み合わせて使用して、その色を再現する。 この場合、所望される中間色によっては、その色を再現 するために必要なインクの種類および量が多くなり、記 録媒体への単位面積当たりのインク打ち込み量が増大し てしまうことがある。特に、シャドー領域において画像 の画質向上を図る場合には、インク打ち込み量を従来よ りもさらに増大させる必要が生じることがある。

【0019】ところが、記録媒体においては、単位面積 当たりの打ち込み可能なインクの総量に制限があり(以 下において「インクデューティ制限」ということがあ る)、ドットの形成密度を無制限に高くすることはでき ない。インクデューティ制限の量を超えて記録媒体にイ ンク記録を行うと、記録物において、インクの滲みを生 じさせ、画質の低下を招くおそれがある。

【0020】このため、印字品質を確保するためにイン ク打ち込み量をインクデューティ制限量の範囲内に制限 する必要があるが、このようにインク使用量が制限され ると、記録画像の発色性および色再現範囲に関して制約 を受けざるを得なくなり、シャドー領域において画像画 質を向上させることは困難となる。発色性の向上や色再 30 現範囲を広くするために濃度の濃いインクを積極的に用 いることが考えられるが、色濃度の濃いインクの使用量 の増加は、通常、記録画像において、吐出されたインク のドットが視認できる状態、すなわち画像に粒状感のあ る状態、を生じ易くする。いきおい画質は低下する。

【0021】本発明によるダークイエローインク組成物 によれば、数種のインクの組み合わせによって表現して いた色を、ダークイエローインクをベースに他のインク を使用して表現できるので、同じ色をより少ないインク 使用量で表現できる。このようにより少ないインク量に 40 よって色再現が可能となると、インクデューティ制限の 下で、別途インクをさらに用いることができるので、記 録画像の画質および色再現性をさらに向上させることが できる。本発明によるダークイエローインク組成物によ れば、シャドー領域における広範な色再現性を達成する ことができる点で有利である。

【0022】また、従来、色濃度の濃いインク、例えば マゼンタインク(特に色濃度の濃い方のマゼンタイン ク)、シアンインク(特に色濃度の濃い方のシアンイン ク) およびブラックインク、を使用することにより再現 50 光特性から算出されるダークイエローインク組成物の b

していた色領域の色を、本発明によるダークイエローイ ンク組成物を代用することによって表現することができ るため、色濃度の濃いインクの使用が求められる色領域 を減らすことができる。これにより、記録画像におい て、色濃い濃度のインクを使用した場合に生じやすい画 像に粒状感のある状態の発生を抑えることができ、画像 再現性を向上させることができるものと考えられる。

【0023】すなわち、本発明のように、慣用のイエロ ーインク組成物、すなわちノーマルイエローインク組成 場合には、通常、前記したような四色または六色のイン 10 物の他に、ダークイエローインク組成物を用意して、こ れら計二種類のイエローインク組成物を用いてカラー印 刷を行うことによって、従来のような一種類のイエロー インク組成物を用いた場合のカラー印刷よりも、印刷物 における粒状性を低下させ色再現性の範囲を広げること が容易となる。

> 【0024】さらに、本発明によるダークイエローイン ク組成物は、ノーマルイエローインク組成物と組み合わ せて使用されるものであるため、記録媒体に対してイエ ローインク組成物を重ねて打ち込むことができる。この ため、従来のように一種類のイエローインク組成物を用 いる場合に比べて、形成される記録画像におけるカラー 発色性(または色味)を向上させることができる。

> 【0025】本発明によれば、ダークイエローインク組 成物における前記 b \*/a \*の絶対値および b \*値を前 記の範囲内におくことにより、このダークイエローイン ク組成物を用いて印刷を行った場合に、色再現性範囲を より広くすることができ、かつ粒状感のない画像再現性 に優れた画像を印刷することが可能となる。

【0026】本発明においては、ダークイエローインク 組成物の色相および明度は、CIE (Commission Inter national del'Eclairage) により規格化され、IIS (すなわちJIS Z 8729) において採用されて いるL\*a\*b\*表色系による色差表示法によって、規 定することができる。

【0027】インク組成物の「水による1000倍希釈 溶液の分光特性から算出される色相および明度」とは、 対象とするインク組成物を、水を用いて容積基準で10 00倍希釈し、得られた希釈溶液について分光光度計 (使用セル:光路長1cmの石英セル) を用いてその分 光分析を行い、その結果から算出される色相および明度 のことを意味する。すなわち、本発明においては、この 希釈溶液のL\*a\*b\*表色系におけるL\*値、a \*値、および b \*値を求める。このとき、希釈用に使用 される水としては、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透 水、蒸留水等の純水、または超純水を用いることができ

【0028】本発明においては、水による1000倍希 釈溶液の分光特性から算出されるノーマルイエローイン ク組成物のb\*値と、水による1000倍希釈溶液の分

\*値との差が20以上あることが好ましい。このような 色相条件を満たすことにより、記録画像において、より 広い色再現性範囲を実現することができる。

【0029】本発明においては、ノーマルイエローイン ク組成物についても、前記したL\*a\*b\*表色系によ る色差表示法によって規定することができる。この場 合、水による1000倍希釈溶液の分光特性から算出さ れるノーマルイエローインク組成物のL\*a\*b\*表色 系のb\*/a\*の絶対値が1.73以上、好ましくは は60~90であることが好ましい。

【0030】本発明の好ましい態様によれば、ダークイ エローインク組成物におけるb\*値が、10~50の範 囲内にあり、かつ、ノーマルイエローインク組成物にお ける b \*値が、60~90の範囲内にあることが好まし い。

【0031】本発明の別の好ましい態様によれば、ダー クイエローインク組成物のインク組成物としての明度 が、ノーマルイエローインク組成物における明度よりも 低いことが好ましい。

【0032】ここで、「インク組成物の明度」とは、イ ンク組成物それ自体から求められる明度(L\*値)のこ とをいい、例えば、該インク組成物を、必要に応じて所 定の溶媒により希釈した後、分光光度計のような慣用の 分析装置による測定によって求めることができる。

【0033】本発明の別のより好ましい態様によれば、 水による1000倍希釈溶液の分光特性から算出される ノーマルイエローインク組成物のL\*a\*b\*表色系の 明度(L\*値)と、水による1000倍希釈溶液の分光 特性から算出されるダークイエローインク組成物のL\* 30 a \* b \* 表色系の明度(L\*値)との差は、10~70 であり、より好ましくは20~60であり、さらに好ま しくは20~30である。このとき、前記したようにダ ークイエローインク組成物の明度がノーマルイエローイ ンク組成物の明度よりも低く、かつ、それらがこのよう な明度差を有する限りにおいて、ダークイエローインク 組成物とノーマルイエローインク組成物の明度はそれぞ れいずれの明度であっても選択可能である。

【0034】本発明の好ましい態様によれば、水による 1000倍希釈溶液の分光特性から算出されるダークイ 40 0、55、86、132、173からなる群より選択さ エローインク組成物のL\*a\*b\*表色系の明度

(L\*) は20~90であり、より好ましくは30~8 0である。

【0035】また、水による1000倍希釈溶液の分光 特性から算出されるノーマルイエローインク組成物のL \*a \* b \*表色系の明度は、90以上であることが好ま しく、95以上であることがより好ましい。

【0036】本発明の別の好ましい態様によれば、ダー クイエローインク組成物について求められる分光分析に おいて、波長350~500nmの範囲内に少なくとも 50

一つの吸収極大を有することが好ましい。なお、ここ で、分光分析は、例えば、インク組成物をイオン交換水 により1000倍希釈し、これを分光光度計(日立製作 所社製U-3000型) により測定して行うことができ る。このように、波長350~500nmの帯域に吸収 極大が存在するため、青色を呈する波長帯域の光が吸収 され、ダークイエローインク組成物は青色の補色である 黄色の成分を持つことが可能となる。

【0037】本発明の別のより好ましい態様によれば、 2. 75以上であり、かつb\*値が50以上、好ましく 10 ダークイエローインク組成物について求められる分光分 析において、波長350~500nmの範囲内における 吸収極大値が、波長500~780nmの範囲内におけ る吸収値よりも少なくとも大きいことが好ましい。なお ここで、吸収極大とは、所定の波長領域内における最大 の吸光度を示す点をいい、吸収極大値とは、そのときの 吸光度の値をいう。このように、可視光の領域内におい て、青色を呈する波長350~500 nmの帯域の光が 相対的により多く吸収されることにより、ダークイエロ ーインク組成物においては背色の補色である黄色の色相 20 が強く表れることとなる。

> 【0038】本発明の別のさらに好ましい態様によれ ば、ダークイエローインク組成物について求められる分 光分析において、波長350~500nmの範囲内にお ける分光特性の積分値が、波長500~780nmの範 囲内における分光特性の積分値の1.5~10倍である ことが好ましく、より好ましくは、2~5倍である。こ こで、分光特性の積分値は、分光分析における分光特性 と前記波長領域で囲まれた部分の面積として求められ

#### 【0039】<u>着色剤</u>

本発明によるダークイエローインク組成物は、その着色 剤として、第一の着色剤と、イエロー以外である第二の 着色剤とを少なくとも含んでなるものである。

【0040】ここで、使用される第一の着色剤は、いわ ゆるイエロー色(または黄色)を発色することができる イエロー着色剤、特に染料、のことをいい、具体的に は、前記式(1)および(11)で表される化合物からなる群 より選択される少なくとも一種の染料である。好ましく は、該第一の着色剤は、C. I. ダイレクトイエロー5 れる染料である。

【0041】また、使用される第二の着色剤は、マゼン タ染料、シアン染料、およびブラック染料からなる群よ り選択される少なくとも一種の染料である。

【0042】ここで、第二の着色剤として使用可能なマ ゼンタ染料としては、マゼンタ色を示すことができる染 料であればいずれのものも包含されるが、好ましくは、 下記式(111):

【化4】

 $R^3$   $R^4$   $R^4$ 

13

## 【化5】

$$-HN \longrightarrow N \longrightarrow X$$

(ここで、Xは、少なくとも1つのSO $_3$ Mで置換されたアニリノ基を表し、Yは、OH、CI、またはモルホリノ基を表す)、R  $^4$ は、H、CI、SO $_3$ M、またはC<sub>1</sub> $\sim$ C $_4$ のアルキル基を表す。]で表される化合物、または、下記式(IV):

## 【化6】

[式中、 $\alpha$ は、 $C_1\sim C_4$ のアルキル基もしくはアルコキシ基、またはOH、 $SO_3H$ 、COOMで置換されたフェニル基もしくはナフチル基を表し、 $\beta$ は、H、または次式を表し

## 【化7】

10 (ここで、R<sup>5</sup>は、H、OHまたはCOOHで置換されたC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル基を表し、R<sup>6</sup>は、OH、OCH<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、SO<sub>3</sub>MまたはCOOMで置換されたC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル基またはフェニル基を表し、R<sup>7</sup>は、OH、COOHまたはNHR<sup>8</sup>を表し、R<sup>8</sup>は、SO<sub>3</sub>MまたはCOOHで置換されたC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル基を表す)、Mは、H、Li、Na、K、アンモニウムまたは有機アミン類を表す。]で表される化合物から選択されるものであることが好ましい。第二の着色剤として使用可能なマゼンタ染料としては、前記式(III) および(IV)で表される化合物の群から単独種選択して使用してもよく、複数種混合して用いてもよい。

【0043】式(III)で表される化合物の具体例としては下記のものが挙げられる。

[0044]

【化9】

M-1

M-2

М-3

[0045]

【化10】

M-5

M-6

[0046]

【化11】

19 **M-7** 

M-8

M-9

[0047]

【化12】

【0048】式(IV)で表される化合物の具体例としては下記のものが挙げられる。

【0049】 【化13】

M-13

## M-15

## M-16

$$NH(CH_2)_2SO_3Na$$
 $NH(CH_2)_2SO_3Na$ 
 $NH(CH_2)_2SO_3Na$ 

[0050]

M-17

M-18

M-19

[0051]

27 **M-20** 

28

M-21

M-22

【0052】また、第二の着色剤として使用可能なシア \*(V): ン染料としては、シアン色を示すことができる染料であ 【化8】 ればいずれのものも包含されるが、好ましくは、下記式\*

$$(SO_3M)_{|}$$

$$(SO_2NH_2)m$$

$$(P9)_n$$

[式中、 $R^9$ は、OH、COOM、または $R^{10}COOM$  (ここで $R^{10}$ は $C_4 \sim C_9$ のアルキル基を表す)を表し、I、m、およびnは、それぞれ $0 \sim 4$ であり、かつ (I+m+n) = 4である。]で表される化合物から選択されるものであることが好ましい。シアン染料としては、前記式(V)で表される化合物の群から単独種選択して使用してもよく、複数種混合して用いてもよい。【0053】式(V)で表される化合物の具体例として

は、C. I. ダイレクトブルー86、87、199等が 挙げられる。

【0054】第二の着色剤として使用可能なブラック染料としては、黒色 (ブラック)を示すことができる染料であればいずれのものも包含されるが、好ましくは、C. I. ダイレクトブラック195、C. I. フードブラック2、C. I. サルファーブラック1、およびC. I. リアクティブブラック31、35等が挙げられる。

該ブラック染料としては、前記の群から単独種選択して 使用してもよく、複数種混合して用いてもよい。

【0055】このようにダークイエローインク組成物の 着色剤を特定のものに限定することによって、耐光性、 耐湿性および耐水性等の画像堅牢性に優れた印刷物を得 ることができる。また、このようなインク組成物は、イ ンクの目づまり安定性および保存安定性等の点でも有利 である。

【0056】ダークイエローインク組成物の着色剤とし さらに別の着色剤を使用してもよい。このような着色剤 としては、慣用の染料の中から適宜選択することができ る。

## 【0057】水、水溶性有機溶媒、およびその他の任意 <u>の成分</u>

本発明によるダークイエローインク組成物において、主 溶媒としては、水または水と水溶性有機溶媒の混合液が 好適である。水は、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透 水、蒸留水等の純水、または超純水を用いることができ る。また、紫外線照射、または過酸化水素添加などによ 20 り滅菌した水を用いることにより、インク組成物を長期 保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止すること ができるので好適である。

【0058】水溶性有機溶媒の例としては高沸点有機溶 媒が挙げられる。髙沸点有機溶媒は、インク組成物の乾 燥を防ぐことによりヘッドの目詰まりを防止することが できる。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、エチレ ングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレング リコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレング リコール、プロピレングリコール、ブチレングリコー ル、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコー ル、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロー ルエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコー ル類;エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレ ングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコー ルモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチ ルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテ ル、トリエチエレングリコールモノメチルエーテル、ト リエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレ ングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコール 40 のアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メ チルー2ーピロリドン、1、3ージメチルー2ーイミダ **ゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。** 高沸点有機溶媒の添加量は特に限定されないが、インク 組成物に対して好ましくは2~50重量%程度であり、 より好ましくは5~40重量%程度である。

【0059】本発明の一つの好ましい態様によれば、本 発明におけるダークイエローインク組成物はさらに浸透 促進剤を含んでなることができる。浸透促進剤の好まし い例としては、エチレングリコールモノメチルエーテ

ル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレン グリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモ ノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモ ノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエ ーテル、ジエチレングリコールモノーnープロピルエー テル、エチレングリコールモノーisoープロピルエー テル、ジエチレングリコールモノーisoープロピルエ ーテル、エチレングリコールモノー n – ブチルエーテ ル、エチレングリコールモノー t ープチルエーテル、ジ ては、前記した特定の第一および第二の着色剤に加えて 10 エチレングリコールモノー n ープチルエーテル、トリエ チレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレ ングリコールモノー t ーブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメ チルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテ ル、プロピレングリコールモノー t ーブチルエーテル、 プロピレングリコールモノーnープロピルエーテル、プ ロピレングリコールモノーisoープロピルエーテル プロピレングリコールモノーn-ブチルエーテル、ジプ ロピレングリコールモノー n ーブチルエーテル、ジプロ ピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレング リコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコール モノーnープロピルエーテル、ジプロピレングリコール

> 【0060】本発明の好ましい態様によれば、本発明に よるダークイエローインク組成物は、浸透促進および吐 出信頼性と良好な画像を得ることを目的として、さらに 界面活性剤を含有することが好ましい。界面活性剤の例 としては、アニオン性界面活性剤(例えばドデシルベン ゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポ 30 リオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアン モニウム塩など)、非イオン性界面活性剤 (例えば、ポ リオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレ ンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂 肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエ ーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキ シエチレンアルキルアミドなど) および、アセチレング リコール系界面活性剤が挙げられる。これらは単独使用 または二種以上を併用することができる。

モノーiso-プロピルエーテルの多価アルコールのア

ルキルエーテル類が挙げられる。

【0061】本発明において用いられるアセチレングリ コール系界面活性剤の好ましい具体例としては、下記の 式(a)で表わされる化合物が挙げられる。

[0062]

【化16】

31 R<sup>11</sup> R<sup>12</sup> R<sup>13</sup>-(a)

[上記式中、0≤m+n≤50、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R ¹³、およびR¹⁴は独立してアルキル基(好ましくは 炭素数1~6のアルキル基)を表す]

【0063】上記の式(a)で表される化合物の中で特 に好ましくは2, 4, 7, 9ーテトラメチルー5ーデシ ンー4、7-ジオール、3、6-ジメチルー4-オクチ  $\nu = 3$ ,  $6 - \vec{y}$ オール、3,  $5 - \vec{y}$ メチルー1 - ヘキシ ン-3オールなどが挙げられる。上記の式 (a) で表さ れるアセチレングリコール系界面活性剤として市販品を 利用することも可能であり、その具体例としてはサーフ イノール82、104、440、465、485、また 20 はTG(いずれもAir Products and Chemicals. Inc. よ り入手可能)、オルフィンSTG、オルフィンE101 0 (商品名) (以上、日信化学社製) が挙げられる。

【0064】界面活性剤の添加量はインク組成物に対し て0.1~5重量%程度の範囲が好ましく、より好まし くは0.2~3重量%程度の範囲である。なお、本発明 によるインク組成物の表面張力は、15~50mN/m 範囲程度であり、好ましくは25~40mN/m範囲程 度が好ましい。

【0065】本発明によるダークイエローインク組成物 30 は、さらにノズルの目詰まり防止剤、防腐剤、酸化防止 剤、導電率調整剤、p H調整剤、溶解助剤、粘度調整 剤、酸素吸収剤などを添加することができる。

【0066】防腐剤の例としては、安息香酸ナトリウ ム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2ーピリジン チオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナト リウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1、2-ジベンジソ チアゾリン-3-オン (Avencia社のプロキセル CRL、 $\mathcal{J}$ ロキセルBDN、 $\mathcal{J}$ ロキセルGXL、 $\mathcal{J}$ ロキ セルXL-2、プロキセルTN) などがあげれる。

【0067】また、pH調整剤、溶解助剤、または酸化 防止剤の例としては、ジエタノールアミン、トリエタノ ールアミン、プロパノールアミン、モルホリンなどのア ミン類およびそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化 ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機塩類、水酸化ア ンモニウム、四級アンモニウム水酸化物(テトラメチル アンモニウムなど)、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、 炭酸リチウムなどの炭酸塩類その他燐酸塩など、あるい はNーメチルー2ーピロリドン、尿素、チオ尿素、テト ラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロ 50 ク組成物をさらに含んでいてもよい。

ハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチル ビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット 類など、L-アスコルビン酸およびその塩を挙げること ができる。本発明においてはまた、前記した他の任意の 成分は、単独または各群内および各群間において複数種 選択して混合して用いてもよい。

32

【0068】本発明においては、ダークイエローインク 組成物のすべての成分の量は、インク組成物の粘度が2 0℃で10mPa·s以下であるように選択されること 10 が好ましい。

#### 【0069】<u>インクセット</u>

本発明によるインクセットは、インク組成物を用いた記 録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式と は、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆 記具による記録方式、その他各種の印字方式が挙げられ る。本発明によるインク組成物は、インクジェット記録 方法に好ましく用いられる。

【0070】本発明によるインクセットは、ダークイエ ローインク組成物とノーマルイエローインク組成物の二 種のイエローインク組成物を少なくとも含んでなるもの である。そして、このダークイエローインク組成物は前 記した本発明によるダークイエローインク組成物であ る。

【0071】本発明の好ましい態様によれば、インクセ ットは、ダークイエローインク組成物とノーマルイエロ ーインク組成物とに加えて、マゼンタインク組成物と、 シアンインク組成物とをさらに含んでなるものである。 本発明のさらに好ましい態様によれば、インクセット は、ダークイエローインク組成物とノーマルイエローイ ンク組成物とに加えて、色濃度の異なる二種のマゼンタ インク組成物と、色濃度の異なる二種のシアンインク組 成物とをさらに含んでなるものである。なお、ここで色 濃度の異なる二種のマゼンタインク組成物とは、濃度の 濃い方のマゼンタインク組成物(以下単にマゼンタイン ク組成物ということがある)と、濃度の薄い方のマゼン タインク組成物(以下ライトマゼンタインク組成物とい うことがある)とからなる。また、色濃度の異なる二種 のシアンインク組成物とは、濃度の濃い方のシアンイン ク組成物(以下単にシアンインク組成物ということがあ 40 る)と、濃度の薄い方のシアンインク組成物(以下ライ トシアンインク組成物ということがある)とからなる。 ライトマゼンタインク組成物およびライトシアンインク 組成物は、着色剤およびその他の成分を適宜選択し、ま たそれらの配合量を適宜変更することによって、その色 濃度を低下させることにより調製することができる。

【0072】本発明のより好ましい態様によれば、該イ ンクセットはブラックインク組成物をさらに含んでな る。本発明によるインクセットは、さらに必要に応じ て、オレンジインク組成物および/またはグリーンイン

【0073】本発明において使用可能なこれらダークイエローインク組成物以外のインク組成物においては、通常、着色剤として染料が用いられる。染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、および可溶性建染染料などの通常インクジェット記録に使用する各種染料を使用することができる。

【0074】本発明において用いられるノーマルイエロ ーインク組成物においては、その着色剤として、イエロ 一染料が好ましく用いられる。ここで、イエロー染料と しては、黄色 (イエロー) を示すことができる染料であ ればいずれのものも包含されるが、具体的には、例え ば、C. I. アシッドイエロー1 、3 、11 、1 7, 19, 23, 25, 29, 36, 38, 40 , 42, 44, 49, 59, 61, 70, 72 , 75 , 76 , 78 , 79 , 98 , 99 , 11 0,111,127,131,135,142, 162、164、165、C. I. ダイレクトイエ  $\Box -1$  , 8 , 11 , 12 , 24 , 26 , 27 , 33, 39, 44, 50, 58, 85, 86, 87,88,89,98,110,142,14 4 、C. I. リアクティブイエロー1 、2 、3 、4 , 6 , 7 , 11 , 12 , 13 , 14 , 15 , 1 6 , 17, 18 , 22 , 23 , 24 , 25 , 26 、27、37、42、C. I. フードイエロー3 、4 、C. I. ソルベントイエロー15 、19 、2 1、30、109 等が挙げられる。また、本発明にお いて用いられるノーマルイエローインク組成物は、前記 したダークイエローインク組成物と同じ染料を選択して 使用するものであってもよい。

【0075】本発明において用いられるマゼンタインク 組成物においては、その着色剤として、マゼンタ染料が 好ましく用いられる。このようなマゼンタ染料として は、マゼンタ色を示すことができる慣用のマゼンタ染料 であればいずれのものも使用可能であるが、具体的に は、例えば、C. I. アシッドレッド1 、6 、8 、 9, 13, 14, 18, 26, 27, 32, 35 , 37, 42, 51, 52, 57, 75, 77 ,80,82,85,87,88,89,92 , 94 , 97 , 106 , 111 , 114 , 115 , 117, 118, 119, 129, 130, 1 31, 133, 134, 138, 143, 145 , 154, 155, 158, 168, 180, 1 83, 184, 186, 194, 198, 209 , 211, 215, 219, 249, 252, 2 54, 262, 265, 274, 282, 289 , 303, 317, 320, 321, 322, C. I. ダイレクトレッド1 、2 、4 、9 、11 , 13, 17, 20, 23, 24, 28, 31 , 33, 37, 39, 44, 46, 62, 63

、75、79、80、81、83、84、89、95、99、113、197、201、218、220、224、225、226、227、228、229、230、231、C. I. リアクティブレッド1、2、3、4、5、6、7、8、11、12、13、15、16、17、19、20、21、22、23、24、28、29、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、45、46、49、50、58、59、63、64、C. I. ソルビライズレッド1、C. I. フードレッド7、9、14、等が挙げられる。また、このようなマゼンタ染料としては、前記したダークイエローインク組成物において使用されることがある前記マゼンタ染料の群から選択されるものであってもよい。

【0076】本発明において用いられるシアンインク組 成物においては、その着色剤として、シアン染料が好ま しく用いられる。このような染料としては、シアン色を 示すことができる慣用のシアン染料であればいずれのも 20 のも使用可能であるが、具体的には、例えば、C. I. アシッドブルー1 、7 、9 、15 、22 、23、 25, 27, 29, 40, 41, 43, 45, 54, 59, 60, 62, 72, 74, 78, 80,82,83,90,92,93,100 , 102, 103, 104, 112, 113, 1 17, 120, 126, 127, 129, 130 , 131, 138, 140, 142, 143, 1 51, 154, 158, 161, 166, 167 , 168, 170, 171, 182, 183, 1 84, 187, 192, 199, 203, 204 , 205, 229, 234, 236, 249, C. I. ダイレクトブルー1、2、6、15、22 , 25, 41, 71, 76, 77, 78, 80 ,86,87,90,98,106,108, 120,123,158,160,163,16 5, 168, 192, 193, 194, 195, 196, 199, 200, 201, 202, 20 3,207,225,226,236,237 246、248、249、C. I. リアクティブブ 40 11 , 2 , 3 , 4 , 5 , 7 , 8 , 9 , 13 . 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21 , 25, 26, 27, 28, 29, 31, 32 , 33, 34, 37, 38, 39, 40, 41 、43、44、46、C. I. ソルビライズバット ブルー1 、5、41 、C. I. バットブルー4、29 、60、C. I. フードブルー1、2、C. I. ベ イシックブルー9 、25 、28 、29 、44 、等 が挙げられる。また、このようなシアン染料としては、 前記したダークイエローインク組成物において使用され 50 ることがある前記シアン染料の群から選択されるもので

あってもよい。

【0077】本発明において用いられるブラックインク 組成物においては、その着色剤としては、ブラック染料 が好ましく用いられる。このような染料としては、黒色 (ブラック)を示すことができる慣用のブラック染料で あればいずれのものも使用可能であるが、具体的には、 例えば、C. I. アシッドブラック1 、2 、7 、2 4,26,29,31,48,50,51,5 2,58,60,62,63,64,67,7 2,76,77,94,107,108,09 ,110,112,115,118,119,1 21,122,131,132,139,140 , 155, 156, 157, 158, 159, 1 91 、C. I. ダイレクトブラック17 、19 、2 2,32,38,51,56,62,71,7 4,75,77,94,105,106,107 , 108, 112, 113, 117, 118, 1 32, 133, 146, 154, 168, 19 5、C. I. リアクティブブラック1、3 、4、5 、 6,8,9,10,12,13,14,18, 31、35、C. I. ソルビライズバットブラック1、 C. I. サルファーブラック 1、C. I. フードブラッ ク2等が挙げられる。また、このようなブラック染料と しては、前記したダークイエローインク組成物において 使用されることがある前記ブラック染料の群から選択さ れるものであってもよい。

## 【0079】記録方法

本発明によるダークイエローインク組成物は、該インク 組成物を用いた画像記録方法に用いることができる。該 インク組成物を用いた記録方法には、例えば、インクジェット記録方法、スクリーン印刷、ペン等による筆記具 による記録方法、その他各種の印刷方法が挙げられる。 36

【0080】本発明によれば、前記インク組成物を記録 媒体に付着させて印字を行う記録方式、特に本発明によ るインクセットに含まれるインク組成物の液滴を吐出し 該液滴を記録媒体に付着させて印刷を行うインクジェッ ト記録方法が提供される。本発明によるインク組成物を 用いた記録方法によれば、広範囲な色再現性と画像再現 性のよい画像形成を可能とすることができる。

【0081】したがって、本発明の好ましい態様によれば、インク組成物を記録媒体に付着させて印字を行う記録方法であって、ノーマルイエローインク組成物およびダークイエローインク組成物の二種のイエローインク組成物を少なくとも用い、かつ、ダークイエローインク組成物を用いる記録方法が提供される。また、本発明のより好ましい態様によれば、インク組成物の液滴を吐出し該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、ノーマルイエローインク組成物およびダークイエローインク組成物の二種のイエローインク組成物を少なくとも用い、かつ、ダークイエローインク組成物を少なくとも用い、かつ、ダークイエローインク組成物を少なくとも用い、かつ、ダークイエローインク組成物を少なくとも用い、かつ、ダークイエローインク組成物を少なくとも用い、かつ、ダークイエローインク組成物を少なくとも用い、かつ、ダークイエローインク組成物を少なくとも用い、かつ、ダークイエローインク組成物を少なくとも用い、かつ、ダークイエローインク組成物を力がよりジェット記録方法が提供される。

【0082】本発明の別の好ましい態様によれば、インク組成物として前記インクセットのインク組成物を用いた記録方法、さらに好ましくはそのインクジェット記録方法、が提供される。さらに本発明によれば、前記の記録方法により記録された記録物も提供される。

#### [0083]

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明 するが、これらは本発明の範囲を限定するものではな い。

## 【0084】 インク組成物の調製

下記の表 1 に示す配合比で各成分を混合して、孔径  $8\mu$  mメンブランフィルターを用いて加圧ろ過を行って、ダークイエローインク組成物  $1\sim5$  を調製した。なお、ここでインクの各成分は、各成分の重量をインク組成物全量に対する重量%で表した。

[0085]

【表1】

		ダークイエローインク組成物 (単位:重量%)						
		1	2	3	4	5		
着色剤	C. I. ダイレクトブラック195		0.75	0.5	0.6	0.6		
	式M-4で表されるマゼンタ染料	1.9	0.5		0.4	0.5		
	C. J. ダイレクトブルー199	0.9			0.1			
,	C. I. ダイレクトイエロー86	0.6	0.6	0.8	0.5	0.5		
	C. I. ダイレクトイエロー173	2.0	2.0	2.9	1.9	1.9		
有機溶媒等	グリセリン	10	10	10	10	10		
	ジエチレングリコール		6		6	6		
	トリエチレングリコール	5		7				
	トリエチレング・リコールモノフ・チルエーテル	10	10	10				
	オルフィンE1010		2	2	·			
	オルフィンSTG	2			2	2		
pH調整剤	トリエタノールアミン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
防腐剤	プロキセル XL-2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
	水	残量	残量	残量	残量	残量		

## 【0086】<u>インク組成物の特性の測定</u>

各ダークイエローインク組成物の分光特性は、分光光度 計U-3000(日立製作所株式会社製)を用い測定し た。測定に際してはインク1mlにイオン交換水を加え て1000mlとし、これを光路長1cmの石英セルを 用いて透過モードで測定した。またインク組成物の L\*、a\*、b\*値は得られた分光特性から、色彩分析 プログラム (U-3000付属の色彩分析プログラム) を用い求め、さらに、各インク組成物についてb\*/a クイエローインク組成物のb\*値と、ノーマルイエロー インク組成物のb\*値との間の差も求めた。また、各ダ ークイエローインク組成物の明度と、ノーマルイエロー インク組成物の明度との間の明度差も求めた。

【0087】各ダークイエローインク組成物について得 られた分光特性において、波長350~500nmの範 囲に吸収極大があるか否かを確認し、また、波長350

~500nmの範囲内の吸収極大値を求め、波長500 ~780 n m の範囲内における吸収値とを比較した。次 いで、U-3000付属のプログラムを用い、波長35 0~500nmの範囲内における分光特性の積分値(面 積)と、波長500~780nmの範囲内における分光 特性の積分値(面積)とを求め、これらの積分値の比 (面積比)を求めた。

【0088】各ダークイエローインク組成物に関して得 られたこれらの結果は、下記表2に示されるとおりであ \*の絶対値(|b\*/a\*|)を求めた。さらに各ダー 30 った。また、表2中のノーマルイエローインク組成物 は、PM-800C用カートリッジ(IC5CL05 (セイコーエプソン株式会社製)) からのイエローイン ク組成を表す。このノーマルイエローインク組成物につ いても、ダークイエローインク組成物と同様にして測定 し、結果を表2に併せて示した。

[0089]

【表2】

		ノーマルイ				
	1	2	3	4	5	エローインク組成物
L*	74.6	73.1	81.4	72.7	73.1	98.1
<b>8</b> *	-14.3	-5.63	-15.5	-6.92	-0.70	-17.1
b*	25.5	30.1	44.0	22.4	25.4	60.4
ノーマルイエローインクとの明度差	23.5	25.0	16.7	25.4	25.0	_
ノーマルイエローインクとのb+差	34.9	30.3	16.4	38.0	35.0	_
b*/a*	1.78	5.34	2.83	3.25	36.4	3.54
面積(350~500nm)	162.1195	171.1	209.2	151.6	155.5	_
面積(500~780nm)	69.0	55.5	34.0	55.1	50.0	_
積分値の比(面積比)	2.35	3.08	6.15	3.08	3.11	_

## 【0090】<u>試験A: ダークイエローイ</u>ンク組成物の 印字試験

インクジェットプリンタPM-800C(セイコーエプ ソン株式会社製) 用のプラックカートリッジに、ブラッ クの代わりにダークイエローインク組成物を充填したも 20 のを用いて、該プリンターにより評価紙(PM写真用紙 (セイコーエプソン株式会社製)) に印字を行った。な お、印刷に際しては、ダークイエローインク用のプリン タドライバを作成し、これを用いた。各ダークイエロー インク組成物1~5それぞれについて、印字試験を行 い、下記の評価試験A1~A4をそれぞれ行った。

【0091】<u>評価試験A1: ノズル</u>目詰まり回復性 各ダークイエローインク組成物1~5を、前記PM-8 00Cのヘッドに充填し、ノズルからインクが吐出して いることを印字により確認後、キャップをしない状態 で、40℃の環境に1ヶ月放置した。放置後、プリンタ\*

 $\Delta E * a b = [(\Delta L *)^2 + (\Delta a *)^2 + (\Delta b *)^2]^{1/2}$ 

評価A: ΔE\*abが 10以下である場合

評価B: ΔE\*abが 10以上20以下である場合

評価C: ΔE\*abが 20以上である場合

## 【0093】評価試験A3: 耐水性

記録媒体に対して各ダークイエローインク組成物をベタ 印刷(塗りつぶし印刷)をして乾燥させた後、その印刷 物に純水を滴下し、1分間後の印刷物の水滴の痕跡を調 べた。その結果から、下記評価基準に基づき各ダークイ 40 評価B: 少し滲んでいるが文字は判読できる場合 エローインク組成物の耐水性を判定した。

評価A: 殆ど跡が残らない場合 評価B: 少し跡が残る場合

評価C: かなり跡が残る場合

【0094】評価試験A4: 耐湿性

\*一の電源を投入して全ノズルの吐出が可能となるまでに 要するクリーニングの動作回数から、下記の評価基準に 基づきインク組成物のノズル目詰まり回復性を判定し た。

評価A: クリーニング1回

評価B: クリーニング2~4回

評価C: クリーニング5回

## 【0092】<u>評価試験A2: 耐光性</u>

記録媒体に対して各ダークイエローインク組成物をそれ ぞれベタ印字(塗りつぶし印刷)し、キセノンウェザオ メーターCi5000 (アトラスエレクトリックデバイ ス社製)を用いて、6日間の耐光性試験を行った。試験 後、グレタグ濃度計 (グレタグ社製) で本試験前後にお ける $\Delta E$ \*abを求めた。 $\Delta E$ \*abは下記の式(i) 30 から求め、その結果から下記評価基準に基づき各ダーク イエローインク組成物の耐光性を判定した。

(i)

記録媒体に対して各ダークイエローインク組成物を用い てそれぞれ白抜き文字印刷を行い、次いで印刷後乾燥さ せた後、40℃、85%RHの環境下に3日間放置し た。放置後、インクの滲み具合について下記評価基準に 基づき各ダークイエローインク組成物の耐湿性を判定し た。

評価A: 白抜き部分が全く滲んでいない場合

評価 C: かなり滲んで文字の判読が難しい場合

【0095】これらの評価試験A1~A4について得ら

れた結果は、下記表3に示されるとおりであった。

[0096]

【表3】

		ダークイエローインク組成物					
	1	2	3	4	5 .		
目詰まり性評価	С	С	В	Α	Α		
耐光性評価	Α	Α	Α	Α	Α		
耐水性評価	Α	Α	В	Α	Α		
耐湿性評価	А	Α	В	Α	Α		

## 【0097】<u>試験B: インク</u>セットを用いた印字試験 例1

ダークイエローインク組成物1を充填したインクカート リッジを、インクジェットプリンターPM-800C (ヤイコーエプソン株式会社製) に装填し評価紙 (PM 写真用紙:セイコーエプソン株式会社製) に印字した。 印刷に際しては、ダークイエローインク用のプリンタド ライバを作成し、これを用いた。印字方法は、まず、ダ ークイエローインク組成物が充填されたカートリッジの みを装填したインクジェットプリンターPM-800C を用いてダークイエローインクを使用する部分のみ印字 し、次いで、この印刷物上に、表1に記載のダークイエ ローインク以外の各カラーインク組成物およびブラック インク組成物を充填したインクカートリッジを装填した 前記プリンターを用いて、残りの部分を印字し、カラー 画像を形成させた。このような印刷を行うことによっ て、プラック、シアン、ライトシアン、マゼンタ、ライ トマゼンタ、イエロー、およびダークイエローの7色か らなるインクセットを使用して印刷した場合と同様の印 刷を行うことができる。

【0098】また、前記と同様にして、例1におけるコ ントロールの印刷も行った。このコントロールとして は、前記した表1に記載のカラーインクおよびブラック インクからなるインクカートリッジを使用して、ブラッ ク、シアン、ライトシアン、マゼンタ、ライトマゼン タ、およびイエローの6色を用いた印刷を行った。

## 【0099】<u>例2</u>

ダークイエローインクとしてダークイエローインク組成 物1の代わりにダークイエローインク組成物2を使用し た以外は、例1と同様にして印刷を行った。コントロー ルに関しても例1の場合と同様にして印刷を行った。 【0100】例3

ダークイエローインクとしてダークイエローインク組成\*

V T F (u) = 5.05exp(-0.138 $\pi$  | u/180) {1-exp(-0.1 $\pi$  | u/180)}

【0105】これら、WS(u)とVTF(u)とから、最終 的に下記式(2)により粒状性指数を算出し、各場合の 50

\*物1の代わりにダークイエローインク組成物3を使用し た以外は、例1と同様にして印刷を行った。コントロー ルに関しても例1の場合と同様にして印刷を行った。

## 【0101】例4

ダークイエローインクとしてダークイエローインク組成 物1の代わりにダークイエローインク組成物4を使用し た以外は、例1と同様にして印刷を行った。 コントロー ルに関しても例1の場合と同様にして印刷を行った。

#### 【0102】例5

ダークイエローインクとしてダークイエローインク組成 物1の代わりにダークイエローインク組成物5を使用し た以外は、例1と同様にして印刷を行った。コントロー ルに関しても例1の場合と同様にして印刷を行った。

## 【0103】<u>評価試験B1: 粒状性</u>

前記例1~5に従って各色相(赤(R)、緑(G)、青 30 (B)、シアン、マゼンタ、イエロー)から黒までのグ ラデーションパターンを印刷した。次に各印刷パターン を下記条件でスキャニングした。

スキャナ : DT-S1045AI (大日本スクリー ン製造社製)

解像度 : 1300dpi

解析対象領域: 512×512pixel (10×1  $0 \, \mathrm{mm}$ 

【0104】次いでスキャンされた画像データをL\* a \*b\*空間に変換し、L\*成分の画像に対して、二次元 40 FFT (二次元高速フーリエ変換)を施した後、曲座標 系に変換し一次元化して画像のウイナースペクトラムで あるWS(u)を得た。これは今河等による「ハーフトー ンカラー画像のノイズ評価方法」(Hardcopy'96論文 集、189-192頁、1996年)を参考にしたものである。ま た、視覚の空間周波数特性を示すVTF(u)は、次の式 (1) を用い、明視距離1は300mmと想定して求め

粒状性を評価した。

(粒状性指数) = a (L\*) ∫ (WS(u)) ° · ⁵ VTF(u) du

【0106】ここで、上記式(2)中の明度補正である a(L\*)は下記式(3)を用いた。これはL\*成分のみ を用いた単純なものであるが、インクジェットプリンタ\* \*8種およびPictrographyの各9水準の明度のグレーパッ チを用いての主観評価結果との間で、相関係数0.95 という高い相関関係が得られた独自のものである。

$$a(L^*)=((L^*+16)/116)$$
 o. 8

(3)

(2)

【0107】上記にしたがって、前記各例における印刷 パターンについて、それぞれ粒状性指数を求め、また各 例におけるコントロールの粒状性指数についても求め て、これらより、各例の場合について、コシトロールの 粒状性指数を1.0としたときの値を求めた。これら得 10 評価C: 1.0以上である られた値については、以下の基準により判定した。な お、グラデーションパターンにおいてL\*=30の部分 (ただし骨のみし\*=15の部分)を比較ポイントとし

※た画像において粒状性が少なく、高画質であることを示

評価A: 0.7未満である

評価B: 0.7以上でかつ1.0未満である

【0108】得られた結果は、下記表4に示されるとお りであった。

[0109]

て用いた。粒状性指数の値が少ない場合ほど、形成され※

【表 4】

グラデーションパターン	例1	例2	例3	例4	例5
赤	Α	Α	Α	A	Α
録	Α	Α	A	Α	Α ·
青 .	В	В	В	В	В
シアン	Α.	Α	Α	Α	Α
マゼンタ	Α	Α	Α	Α	Α
<b>イエロー</b>	В	В	В	В	В

#### 【0110】評価試験B2: 色再現性

所定のL\*値に統一された種々の色相を含むパッチパタ ーンを、前記例1~5にしたがって印刷し、これらを測 色してa\*、b\*値を求めて、所定のL\*における色再 現範囲を求めた。なお、印刷物の測色は測色機SPM-50(Gretag社)を用い測定した。具体的には、 評価L\*値を30、40、および50とし、各例のコン トロールにおける色再現面積を100%としたときの値 を求めて、得られた結果から色再現性を下記のようにし★

#### ★て評価した。

評価A:105%を超える

評価B:100%以上105%以下

評価C:100%を下回る

【0111】結果は、下記表5に示されるとおりであっ

[0112]

【表 5 】

	例1	例2	例3	例4	例5
色再現範囲 L*=30	Α	Α	Α	Α	. A
色再現範囲 L*=40	Α	Α	В	Α	Α
色再現範囲 L*=50	В	В	В	В	В

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

C 0 7 D 251/70

487/22

C 0 7 D 487/22 B 4 1 J 3/04

101Y

(72) 発明者 加 藤 真 一

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ ーエプソン株式会社内

(72) 発明者 金 谷 美 春

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ ーエプソン株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA04 EA13 ED07 FC02 2H086 BA52 BA53 BA56 BA59 BA60 4C034 CJ08 4C050 PA12 4J039 BA29 BC05 BC07 BC09 BC12 BC13 BC19 BC29 BC33 BC35 BC36 BC37 BC41 BC50 BC51 BC52 BC53 BC54 BC60 BC65 BC66 BC67 BC69 BC73 BC74 BC75 BC77 BC79 BE03 BE06 , BE12 BE22 CA03 EA16 EA17 EA19 EA34 EA35 EA38 EA42

**GA24**